

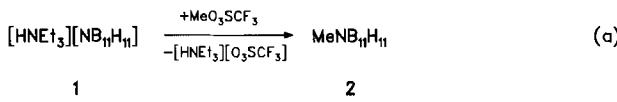
- [8] Strukturbestimmungen der Komplexe **4** [5]:  $C_{16}H_{19}N_3O_3W[C_{18}H_{18}N_4O_3W]$ ,  $a = 7.9742(2)$  [7.8685(12)],  $b = 13.588(2)$  [13.468(3)],  $c = 8.104(2)$  [8.1525(11)] Å,  $\beta = 99.52(3)$  [98.501(12)]°,  $V = 866.0(6)$  [854.4(5)] Å<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P_2_1$  [ $P_2_1$ ],  $\rho_{\text{exp}} = 1.88$  [1.90]  $\rho_{\text{calc}} = 1.861$  [1.890]  $\text{g cm}^{-3}$ , Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 68.29$  [69.23]  $\text{cm}^{-1}$ , 3981 [3015] symmetrieeinabhängige Reflexe ( $h, \pm k, \pm l$ , polar Achse), gemessen bei  $-100(5)$  °C im  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ$ – $55^\circ$  [ $2^\circ$ – $50^\circ$ ]. Strukturlösung in beiden Fällen mit Patterson-Methoden, Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern. Positionsparameter von H1 in **4** wurden einer Differenz-Fourier-Analyse entnommen und verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome auf berechneten Positionen ( $d(\text{C-H}) = 0.95$  Å) mit  $B_{\text{eq}(1)} = 1.3 B_{\text{eq}(2)}$ ,  $R = 0.0149$  [0.0151],  $R_w = 0.0216$  [0.0199] für 3882 [2930] Reflexe mit  $F_0^2 \geq 3\sigma(F_0^2)$ . Das kristallographisch korrekte Enantiomer in der chiralen Raumgruppe  $P_2_1$  wurde in beiden Fällen durch Verfeinerung des invertierten Strukturmodells bestimmt. Das Strukturmodell mit dem besseren  $R$ -Wert wurde jeweils als korrekt angesehen (Unterschied in den  $R$ -Werten 1.8 [1.9] %). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56469, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] R. A. Pascal, Jr., C. G. Winans, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3007–3010; R. P. L'Esperance, A. P. West, Jr., D. Van Engen, R. A. Pascal, Jr., *ibid.* **1991**, *113*, 2672–2676.

## Öffnung eines Aza-*clos*-dodecaborans zum Aza-*nido*-dodecaborat\*\*

Von *Franc Meyer, Jens Müller, Peter Paetzold\**  
und *Roland Boese*

Aza-closo-dodecaboran  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  ist mit Dicarba-closo-dodecaboran  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  isoelektronisch<sup>[11]</sup>. Das Ikosaedergeüst von  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  wird beim Angriff von Basen zum elf-atomigen Gerüst von Dicarba-*nido*-undecaborat  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$  abgebaut<sup>[22]</sup>. Wir wollten diese Reaktion auf  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  übertragen. Allerdings ist das *N*-gebundene Proton von  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  so sauer, daß es schon von einer schwachen Base wie  $\text{NEt}_3$  quantitativ unter Bildung von  $[\text{HNEt}_3]\text{NB}_{11}\text{H}_{11}$  1 abgespalten wird<sup>[11]</sup>. Vor dem Studium eines Basenangriffs am  $\text{B}_{11}$ -Gerüst von  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  war es daher nötig, das *N*-Atom durch Alkylierung zu schützen. Deshalb wurde das Salz 1 mit dem starken Methylierungsmittel Methyltriflat umgesetzt und  $\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}$  2 erhalten [Gl. (a)]. Die drei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von 2, ihr Intensitätsverhältnis von 5:5:1 und die charakteristischen B-H-Kopplungskonstanten lassen an der strukturellen Analogie zwischen  $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$  und seinem Methylderivat 2 keinen Zweifel.



Die Verbindung **2** addiert Methanol im Verhältnis 1:1 und bildet dabei die Säure  $\text{H}[\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}(\text{OMe})]$ , die im Lösungsmittel Dichlormethan in Gegenwart eines Überschusses an Methanol vollständig dissoziiert vorliegt. In reiner Form lässt sich die freie Säure nicht isolieren, vielmehr führt das Abziehen des Lösungsmittels zum vollständigen Abbau

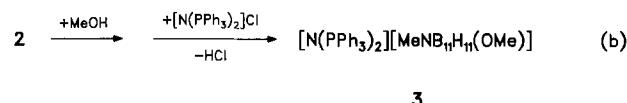
[\*] Prof. Dr. P. Paetzold, F. Meyer, Dr. J. Müller

# Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Templergraben 55, W-5100 Aachen

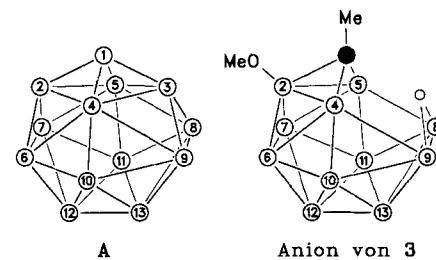
Priv.-Doz. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5-7, W-4300 Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

in noch unbekannte Bruchstücke. Gibt man zur Lösung der Säure das Salz  $[N(PPh_3)_2]Cl$ , so erhält man Produkt 3 [Gl. (b)], dessen Anion mit dem Anion der Säure identisch ist, wie die übereinstimmenden NMR-Spektren zeigen.



Die Konstitution des Anions von **3** leitet sich vom hypothetischen *closo*-Tridecaborat  $B_{13}H_{13}^- A^{[3]}$  dadurch ab, daß man das Atom B3 herausnimmt. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum findet man sieben Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:2:2:1:2:1, so daß drei B-Atome auf einer Spiegelebene liegen, nämlich B2, B12 und B13, von denen eines, B2, keine B-H-Kopplung zeigt. Das 2D- $^{11}B$ - $^{11}B$ -NMR-Spektrum gibt



die Konnektivität des B<sub>12</sub>-Gerüsts wieder; das Fehlen des Kreuzpeaks zwischen B2 und B4/B5 wird für eine durch ein N-Atom überbrückte B-B-Bindung erwartet<sup>[44]</sup>. Auch das <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR-Spektrum besteht aus sieben Signalen der B-gebundenen H-Atome mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:2:2:2:1:2, deren Zuordnung mit Hilfe des 2D-<sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrums gelingt. Insbesondere sind die Atome B8/B9 außer an je ein terminales noch an ein Brücken-H-Atom gebunden, und das Atom B2 koppelt mit keinem H-Atom.

Die widerspruchsfreie Zuordnung der spektroskopischen Daten zur Konstitution des Anions von **3** in Lösung stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse überein (Abb. 1)<sup>15</sup>). Während alle 21 Stickstoff-fernen B-B-Abstände im Erwartungsbereich von 1.71 bis 1.91 Å liegen, sind sowohl die beiden Abstände B4-B9 und B5-B8 im offenen Fünfeck des Clusters als auch die vom N-Atom verbrückten

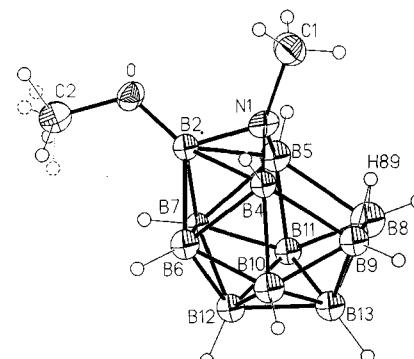


Abb. 1. Struktur des Anions von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ], Standardabweichungen in Klammern: N1-B2 1.490(5), N1-B4 1.520(9), N1-B5 1.604(10), B2-B4 2.004(9), B2-B5 2.107(10), B2-B6 1.813(8), B2-B7 1.814(8), B4-B6 1.910(10), B4-B9 1.969(9), B4-B10 1.852(8), B5-B7 1.863(9), B5-B8 2.053(10), B5-B11 1.724(8), B6-B7 1.797(10), B6-B10 1.782(10), B6-B12 1.788(9), B7-B12 1.740(8), B7-B11 1.774(9), B8-B11 1.714(10), B8-B9 1.819(11), B9-B10 1.766(10), B9-B13 1.727(9), B10-B12 1.755(11), B10-B13 1.820(11), B11-B12 1.837(11), B11-B13 1.791(11), B12-B13 1.821(6), N1-C1 1.464(5); B2-O 1.356(4).

Abstände B2-B4 und B2-B5 mit Werten zwischen 1.97 und 2.11 Å besonders lang. Entsprechend weit weichen die Dreiecke B2-B4-N und B2-B5-N mit Winkeln am N-Atom von 83.5 bzw. 85.8° von der Gleichseitigkeit ab. Je weiter entfernt die Clusterbegrenzungsfächen vom N-Atom liegen, um so mehr nähern sie sich der Gleichseitigkeit an.

Die gefundene *nido*-Struktur des Anions von **3** entspricht der Erwartung. Durch Herausnahme des Atoms B3 aus dem hypothetischen *clos*-Körper A beseitigt man die ungünstige Konnektivität  $k = 6$  der Atome B4 und B5 im Clustergerüst, also ihre siebenfache Koordination bei Miteinbeziehung der *exo*-H-Atome. Gleichzeitig wird in der Position 1 mit  $k = 3$  ein optimaler Platz für das elektronegative N-Atom geschaffen. Die Atome B8 und B9 gewinnen die Konnektivität  $k = 4$  und sind damit geeignet, eine H-Brücke mit dem H-Atom auf der Spiegelebene des freien Anions von **3** zu bilden, während alle anderen B-Atome mit  $k = 5$  zur H-Brückenbildung nicht geeignet sind. Für die hier gefundene *nido*-Struktur gibt es zwei Vorläufer. Einer ist die Verbindung *nido*-[(Cp\*<sup>+</sup>Rh)OB<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl(PMe<sub>2</sub>Ph)] mit dem besonders elektronegativen O-Atom in Position 1, dem Rh-Atom überraschenderweise in Position 8 (Übergangsmetalle bevorzugen normalerweise Positionen hoher Konnektivität) und den Liganden Cl und PMe<sub>2</sub>Ph in den Positionen 5 bzw. 9<sup>[6]</sup>. Im zweiten Beispiel, [(CpCo)Se<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>], befinden sich das Co- und die beiden Se-Atome in den Positionen 4, 1 bzw. 9, so daß die Se-Atome ein Minimum, das Metallatom ein Maximum an Konnektivität haben. Außerdem bekommt das Metallatom die Se-Atome als begehrte Nachbarn<sup>[7]</sup>. Die *nido*-Verbindung Et<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B<sub>8</sub>H<sub>8</sub> gehorcht demselben Strukturprinzip, nur daß hier noch die Bindung B4-B9 geöffnet ist, so daß den elektronegativen C-Atomen in den Positionen 1, 4, 8 und 9 Plätze mit je zweimal  $k = 3$  und  $k = 4$  zur Verfügung stehen<sup>[8]</sup>. Andere Möglichkeiten, zu *nido*-Derivaten von A zu gelangen, bestehen in der Herausnahme des Atoms B5 oder – bei gleichzeitiger Öffnung der Bindung B5-B8 – des Atoms B1<sup>[9]</sup>.

Die Struktur des Anions von **3** scheint thermodynamisch sehr stabil zu sein, reagiert doch **3** solvolytisch weder mit Wasser noch mit Alkoholen. Dasselbe Anion bildet sich, wenn man **2** mit LiMe/tmeda, KOtBu/[18]Krone-6 oder KF/[18]Krone-6 umsetzt, nur daß dann statt der Base MeO<sup>−</sup> die Basen Me<sup>−</sup>, tBuO<sup>−</sup> bzw. F<sup>−</sup> in 2-Stellung gebunden sind<sup>[10]</sup>. Bei der Bildung dieser Anionen stammt das brückenständige H-Atom offenbar von der vormals terminalen Position 2, von der es durch die jeweilige Base verdrängt wurde. Im Falle der Einwirkung von MeOH auf **2** kommt zunächst auch MeOH als Quelle für das  $\mu$ -H-Atom in Frage. Bei der Methanolysen von **2** mit CD<sub>3</sub>OD wandert jedoch kein Deuterium in die Brückenposition. Dies belegt, daß auch bei der Methanolysen von **2** das 2-ständige H-Atom offenbar intramolekular in die Brückenposition verschoben wird und daß dieses H-Atom mit dem Überschuß an Methanol und insbesondere mit den Protonen im Medium keinen Austausch eingeht.

Insgesamt verläuft der Basenangriff auf *clos*-MeNB<sub>11</sub>H<sub>11</sub> anders als auf *clos*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>: Hier genügt statt stark basischem Alkoholat schwach basischer Alkohol; es tritt auch kein Abbau vom zwölfeckigen *clos*- zum elfeckigen *nido*-Cluster ein, vielmehr öffnet sich der zwölfeckige *clos*- zum zwölfeckigen *nido*-Cluster.

#### Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von 1.02 g **1** (4.14 mmol)[1] in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man bei −50 °C 0.46 mL (4.19 mmol) Methyltriflat. Nach 12 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit 15 mL Pentan extrahiert. Aus der auf 10 mL eingegangenen Pentanlösung kristallisieren bei −40 °C 0.28 g (42%) **2** als farbloser, bei 20 °C/0.001 Torr sublimierbarer Feststoff. – NMR-Spektren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25 °C; <sup>1</sup>H-

NMR (499.843 MHz, TMS):  $\delta = 1.83$  (s, Me), 2.16 (H2 – H6), 2.47 (H7 – H11), 3.03 (H12), Messung und Zuordnung der drei B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D-<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; <sup>11</sup>B-NMR (160.364 MHz, Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub>):  $\delta = -11.2$  (d,  $J = 147$  Hz, B7–B11, Kreuzpeaks im 2D-<sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mit B2–B6 und mit B12), −5.1 (d,  $J = 183$  Hz, B2–B6, kein Kreuzpeak mit B12), −0.1 (d,  $J = 147$  Hz, B12).

**3:** Zu einer Lösung von 39.0 mg (0.245 mmol) **2** in 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei Raumtemperatur 0.10 mL Methanol. Nach 30 min Röhren versetzt man mit einer Lösung von 140 mg (0.256 mmol) [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Bei Zugabe von Pentan fällt **3** aus, wird filtriert und dreimal mit je 2 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 175 mg (98%) analysenreines Bis(tri-phenylphosphoranylium)ammonium-[2-methoxy-1-methyl-8,9- $\mu$ -hydrodecahydro-1-aza-*nido*-dodecaborat] **3**. Einkristalle von **3** entstehen bei −40 °C aus Hexan/Dichlormethan. – NMR-Spektren bei 25 °C in CDCl<sub>3</sub> (Frequenzen und Standard wie bei **2**): <sup>1</sup>H-<sup>{11}</sup>B-NMR:  $\delta = -3.81$  (breit,  $\mu$ -H8/9), 0.32 (H13), 1.41 (H10/11), 1.52 (H4/5), 1.85 (H6/7), 2.15 (s, 3 H, NMe), 2.44 (H12), 3.16 (H8/9), 3.80 (s, 3 H, OMe), 7.42–7.68 (30 H, Ph), Zuordnung der *exo*-B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D-<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum:  $\delta = -34.7$  (d,  $J = 134$  Hz, B13), −18.6 (d,  $J = 134$  Hz, B6/7), −13.4 (d,  $J = 134$  Hz, B4/5), −11.8 (d,  $J = 134$  Hz, B10/11), −8.2 (d,  $J = 134$  Hz, B12), 1.9 (d,  $J = 147$  Hz, B8/9), 9.3 (s, B2), Zuordnung mit Hilfe der Kreuzpeaks im 2D-<sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum; <sup>13</sup>C-NMR (125.697 Hz, TMS):  $\delta = 37.7$  (NMe), 53.4 (OMe), 126.9 (d,  $J_{PC} = 108$  Hz, *ipso*-C von Ph), 129.6, 132.0, 133.8 (Ph).

Eingegangen am 8. April 1992 [Z 5288]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 142581-18-8; **2**, 142581-19-9; 3·PPN, 142581-21-3; **3**·H<sup>+</sup>, 142611-00-5; Me<sup>−</sup>, 15194-58-8; tBuO<sup>−</sup>, 16331-65-0; F<sup>−</sup>, 16984-48-8.

- [1] J. Müller, J. Rumsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [2] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642–1643.
- [3] L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2989–2996.
- [4] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 461–465.
- [5] Kristalldaten:  $a = 18.181(5)$ ,  $b = 9.015(3)$ ,  $c = 24.401(8)$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4000(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.413$  g cm<sup>−3</sup>, *Pca2*<sub>1</sub> (Nr. 29), Nicolet R3m/V; Meßtemperatur 125 K;  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 1.6$  cm<sup>−1</sup>; 4465 unabhängige Reflexe mit  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , davon 3919 beobachtet ( $F_0 \leq 4\sigma(F)$ ); Strukturlösung und Verfeinerung mit 398 Parametern mit SHELXTL-PLUS (Version 4.2);  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.066$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0015 F_0^2$ . Alle B-gebundenen H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit einem gemeinsamen isotropen Versetzungs faktor sowie freien Positionsparametern verfeinert. Die H-Atome an C2 sind fehlgeordnet; die H-Atome am Kation wurden als reitende Gruppen behandelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320454, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] X. L. R. Fontaine, H. Fowkes, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2417–2429.
- [7] G. D. Friesen, A. Barriola, P. Daluga, P. Ragatz, J. C. Huffmann, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 458–462.
- [8] T. L. Venable, R. B. Maynard, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6187–6193.
- [9] R. E. Williams in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, S. 11–93.
- [10] F. Meyer, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, in Vorbereitung.

#### Indigoide para-Chinodimethane\*\*

Von Rudolf Gompper\*, Robert Kellner und Kurt Polborn  
Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Indigo und indigoide Verbindungen sind auf Grund ihrer coloristischen Anwendungen, insbesonders in der Textilfärberei, technisch wichtige Farbstoffe. Die Frage nach der Natur des Indigochromophors wurde intensiv bearbeitet und inzwischen beantwortet<sup>[1b, 2]</sup>, doch geht die Suche nach neu-

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. R. Kellner, Dr. K. Polborn  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.